

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-322490

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 3 0 B 29/06

識別記号

F I  
C 3 0 B 29/06

B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-44634

(22) 出願日 平成11年(1999) 2月23日

(31) 優先権主張番号 特願平10-74867

(32) 優先日 平10(1998) 3月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 玉塚 正郎

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半  
導体株式会社半導体磯部研究所内

(72) 発明者 小林 徳弘

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半  
導体株式会社半導体磯部研究所内

(72) 発明者 岡 哲史

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半  
導体株式会社半導体磯部研究所内

(74) 代理人 弁理士 好宮 幹夫

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶ウエーハの製造方法およびシリコン単結晶ウエーハ

(57) 【要約】

【課題】 C Z 法によって作製されるシリコン単結晶ウエーハにおける、結晶欠陥の成長を抑制し、特にウエーハの表面層での結晶欠陥の成長をなくすと共に、たとえ低密度の結晶欠陥が発生しても、短時間の熱処理により確実に除去して、きわめて低欠陥のシリコン単結晶ウエーハを、高生産性でかつ簡単に作製する製造方法を提供する。

【解決手段】 チョクラルスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成し、該単結晶棒をスライスしてシリコン単結晶ウエーハに加工した後、該シリコン単結晶ウエーハに急速加熱・急速冷却装置により熱処理を加えることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法、およびこの方法で製造されたシリコン単結晶ウエーハ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラルスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成し、該単結晶棒をスライスしてシリコン単結晶ウエーハに加工した後、該シリコン単結晶ウエーハに急速加熱・急速冷却装置により熱処理を加えることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項2】 前記チョクラルスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒にドーブする窒素濃度を、 $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{21}$  atoms/cm<sup>3</sup> にすることを特徴とする請求項1に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項3】 前記チョクラルスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒に含有される酸素濃度を、 $1.2 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> 以下にすることを特徴とする請求項1または請求項2に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項4】 前記ウエーハに急速加熱・急速冷却装置により加える熱処理を、 $1100^{\circ}\text{C} \sim$ シリコンの融点以下の温度で、 $1 \sim 60$ 秒間行なうことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項5】 前記ウエーハに急速加熱・急速冷却装置により加える熱処理を、酸素、水素、アルゴンあるいはこれらの混合雰囲気下で行なうことを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項6】 請求項1～請求項5に記載した方法によって製造されたシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項7】 請求項6に記載のシリコン単結晶ウエーハであって、ウエーハ表面層の結晶欠陥の密度が $10^4/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項8】 請求項6に記載のシリコン単結晶ウエーハであって、ウエーハ表面から $0.2 \mu\text{m}$ の深さまでの領域におけるCOP密度が $8 \times 10^4$ 個/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チョクラルスキー法（以下、CZ法という）によってシリコン単結晶を引き上げる際に、窒素をドーブして結晶内部に存在するグロウンイン（Grown-in）欠陥と呼ばれる結晶欠陥のサイズを小さくするとともに、ウエーハに急速加熱・急速冷却装置によって高温の熱処理を加えることによって、ウエーハ表面の結晶欠陥を除去したシリコン単結晶ウエーハを高生産性で製造する方法、およびこの方法で製造されたシリコン単結晶ウエーハに関する。

【0002】

【従来の技術】半導体集積回路等のデバイスを作製する

ためのウエーハとしては、主にチョクラルスキー法（CZ法）によって育成された、シリコン単結晶ウエーハが用いられている。このようなシリコン単結晶ウエーハに結晶欠陥が存在すると、半導体デバイス作製時にパターン不良などを引き起こしてしまう。特に、近年の高度に集積化されたデバイスにおけるパターン幅は、 $0.35$ ミクロン以下といった非常に微細となっているため、このようなパターン形成時には、 $0.1$ ミクロンサイズの結晶欠陥の存在でもパターン不良等の原因になり、デバイスの生産歩留あるいは品質特性を著しく低下させてしまう。従って、シリコン単結晶ウエーハに存在する結晶欠陥は極力減少させなければならない。

【0003】特に最近になって、CZ法により育成されたシリコン単結晶中には、上記グロウンイン欠陥と呼ばれる、結晶成長中に導入された結晶欠陥がさまざまな測定法で見いだされることが報告されている。例えば、これらの結晶欠陥は商業レベルで生産されている一般的な成長速度（例えば、約 $1\text{mm}/\text{min}$ 以上）で引き上げられた単結晶では、Secco液（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と弗酸と水の混合液）で表面を選択的にエッチング（Seccoエッチング）することによりビットとして検出が可能である（特開平4-192345号公報参照）。

【0004】このビットの主な発生原因は、単結晶製造中に凝集する原子空孔のクラスタあるいは石英ルツボから混入する酸素原子の凝集体である酸素析出物であると考えられている。これらの結晶欠陥はデバイスが形成されるウエーハの表層部（ $0 \sim 5$ ミクロン）に存在すると、デバイス特性を劣化させる有害な欠陥となるので、このような結晶欠陥を低減するための種々の方法が検討されている。

【0005】例えば、上記原子空孔のクラスタの密度を低減するためには、結晶成長速度を極端に低下（例えば、 $0.4\text{mm}/\text{min}$ 以下）して結晶を育成させればよいことが知られている（特開平2-267195号公報参照）。ところが、この方法であると、新たに過剰な格子間シリコンが集まって形成する転位ループと考えられる結晶欠陥が発生し、デバイス特性を著しく劣化させ、問題の解決とはならないことがわかってきた。しかも、結晶成長速度を従来の約 $1.0\text{mm}/\text{min}$ 以上から、 $0.4\text{mm}/\text{min}$ 以下に低下させるのであるから、著しい単結晶の生産性の低下、コストの上昇をもたらしてしまう。

【0006】一方、ウエーハ表層部の酸素析出物に起因する結晶欠陥を低減するために、 $1100^{\circ}\text{C}$ 以上の高温でウエーハを熱処理することにより、結晶中の酸素を外方拡散し酸素析出物を溶解消滅せしめる解決方法が取られている。しかし、この方法では、熱処理を例えば4時間以上と言った長時間行なわなければならない、生産性、コストの面で不利である上に、ウエーハの昇降温に時間がかかるため、昇降温中にデバイス形成層で酸素析出物

が形成されてしまい、所期の目的、効果を奏しない場合も多い。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような問題点を鑑みて為されたもので、CZ法によって作製されるシリコン単結晶ウエーハにおける、結晶欠陥（グローイン欠陥）の成長を抑制し、たとえサイズの小さい結晶欠陥が発生しても、短時間の熱処理により確実に除去して、ウエーハ表面層がきわめて低欠陥のシリコン単結晶ウエーハを、高生産性でかつ簡単に作製する製造方法

を提供することを主たる目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の請求項1に記載した発明は、チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成し、該単結晶棒をスライスしてシリコン単結晶ウエーハに加工した後、該シリコン単結晶ウエーハに急速加熱・急速冷却装置により熱処理を加えることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法である。

【0009】このように、CZ法によって単結晶棒を育成する際に、窒素をドーブすることによって、前記結晶成長中に導入される結晶欠陥の成長を抑制することが出来る。また、結晶欠陥の成長が抑制される結果、結晶成長速度を高速化することが出来るので、結晶の生産性を著しく改善することが出来る。

【0010】そして、このような窒素をドーブしたシリコン単結晶から加工されたウエーハに急速加熱・急速冷却装置によって熱処理を加えれば、ウエーハ表面の酸素および窒素は外方拡散され、ウエーハ表面層の結晶欠陥を効率よく消滅させることが出来る。したがって、ウエーハ表面の結晶欠陥がきわめて少ないシリコン単結晶ウエーハを得ることが出来る。しかも、急速に昇降温をすることが出来るので、新たに昇降温中に酸素析出等に起因する結晶欠陥が生じるようなこともないし、熱処理に要する時間をきわめて短縮することができる。一方、ウエーハのバルク部では窒素の存在により酸素析出が促進されるので、いわゆるイントリンシックゲッタリング効果（IG効果）にもすぐれたウエーハを製造することが出来る。

【0011】この場合、請求項2に記載したように、チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、単結晶棒にドーブする窒素濃度を、 $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$  にすることが好ましい。これは、結晶欠陥の成長を十分に抑制するには、 $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$  以上にするのが望ましいことと、シリコン単結晶の単結晶化の妨げにならないようにするためには、 $5 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$  以下とするのが好ましいからである。

【0012】また、請求項3に記載したように、チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶

棒を育成する際に、単結晶棒に含有される酸素濃度を、 $1.2 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$  (ASTM '79値) 以下にするのが好ましい。このように、低酸素とすれば、結晶欠陥の成長を一層抑制することができるし、表面層での酸素析出物の形成を防止することも出来る。一方、バルク部では、窒素の存在により酸素析出が促進されるので、低酸素としても十分にIG効果を発揮することが出来る。

【0013】次に、本発明の請求項4に記載した発明では、ウエーハに急速加熱・急速冷却装置により加える熱処理を、 $1100^\circ\text{C}$ ～シリコンの融点以下の温度で、1～60秒間行なうようにした。このように急速加熱・急速冷却装置を用いて、 $1100^\circ\text{C}$ ～シリコンの融点以下といった高温で熱処理をすることによって、十分にウエーハ表面層の酸素、窒素を外方拡散できるので、確実に結晶欠陥を消滅させることができるし、熱処理時間を60秒以下といったきわめて短時間化することができる。

【0014】この場合、請求項5に記載したように、ウエーハに急速加熱・急速冷却装置により加える熱処理を、酸素、水素、アルゴンあるいはこれらの混合雰囲気で行なうのが好ましい。このようなガス雰囲気中で熱処理をすることによって、シリコンウエーハに有害となる表面被膜を形成させることなく、有効に酸素、窒素を外方拡散させ、ウエーハ表面層の結晶欠陥を消滅させることができる。

【0015】そして、本発明の製造方法で製造されたシリコン単結晶ウエーハ（請求項6）は、きわめて低結晶欠陥なものとなり、特に、請求項7のように、ウエーハ表面層の結晶欠陥の密度を $10 \text{ 欠陥/cm}^2$  以下とすることが出来るし、また請求項8のように、ウエーハ表面から $0.2 \mu\text{m}$ の深さまでの領域におけるCOP密度が $8 \times 10^4 \text{ 個/cm}^3$  以下とすることが出来るので、デバイス作製時の歩留を著しく改善出来るものとなる。

【0016】以下、本発明についてさらに詳述するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明は、CZ法によってシリコン単結晶育成中に窒素をドーブする技術とシリコン単結晶ウエーハに急速加熱・急速冷却装置により熱処理を加えてウエーハ表面の結晶欠陥を消滅させる技術とを組み合わせることによって、デバイス形成層（ウエーハ表面層）中の結晶欠陥がきわめて少ないシリコン単結晶ウエーハを、高生産性で得ることが出来ることを見出し、諸条件を精査して本発明を完成させたものである。

【0017】すなわち、窒素をシリコン単結晶中にドーブすると、シリコン中の原子空孔の凝集が抑制され、結晶欠陥のサイズが縮小することが指摘されている（T. Abe and H. Takeno, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 262, 3, 1992）。この効果は原子空孔の凝集過程が、均一核形成から不均一核形成に移行するためであると考えられる。したがって、CZ法によりシリコン単結晶を育成する際

に、窒素をドーブすれば、結晶欠陥サイズを非常に小さくしたシリコン単結晶およびこれを加工してシリコン単結晶ウェーハを得ることが出来る。しかも、この方法によれば、前記従来法のように、結晶成長速度を必ずしも低速化する必要がないため、高生産性でシリコン単結晶ウェーハを得ることが出来る可能性がある。

【0018】ところが、このシリコン単結晶中の窒素原子は、酸素析出を助長させる効果があることが知られており（例えば、F.Shimura and R.S.Hockett, Appl. Phys. Lett. 48, 224, 1986）、CZ法によるシリコン単結晶ウェーハ中にドーブすると、デバイス工程中の熱処理等で、デバイス形成層中にOSF（酸化誘起積層欠陥）等の酸素析出起因の欠陥を多発させる。したがって、従来窒素をドーブしたCZシリコン単結晶ウェーハは、デバイス作製のウェーハとしては用いられていなかった。

【0019】そこで、本発明では、窒素ドーブ結晶では結晶欠陥（グロウンイン欠陥）が成長しにくいと言う利点を生かすこととし、一方酸素析出が助長されることに起因して発生する欠陥は、ウェーハに急速加熱・急速冷却装置により高温熱処理を加えて、表面層の酸素および窒素を外方拡散させることによって、ウェーハ表面においてきわめて結晶欠陥の少ないシリコン単結晶ウェーハを得ることに成功した。

【0020】また、ウェーハのバルク部には窒素が含有されているため、酸素の析出が促進される結果、窒素の入っていない通常のウェーハの同じ酸素濃度のものよりも析出物が多くIG効果が強いものとなる。したがって、含有酸素濃度を低減することができ、一層表面における結晶欠陥の発生を抑制することが出来る。しかも、CZ法において結晶引上げ速度を低下させる必要がないため高生産性であるという利点もある。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明において、CZ法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成するには、例えば特開昭60-251190号に記載されているような公知の方法によれば良い。

【0022】すなわち、CZ法は、石英ルツボ中に収容された多結晶シリコン原料の融液に種結晶を接触させ、これを回転させながらゆっくりと引き上げて所望直径のシリコン単結晶棒を育成する方法であるが、あらかじめ石英ルツボ内に窒化物を入れておくか、シリコン融液中に窒化物を投入するか、雰囲気ガスを窒素を含む雰囲気等とすることによって、引き上げ結晶中に窒素をドーブすることができる。この際、窒化物の量あるいは窒素ガスの濃度あるいは導入時間等を調整することによって、結晶中のドーブ量を制御することが出来る。

【0023】このように、CZ法によって単結晶棒を育成する際に、窒素をドーブすることによって、結晶成長中に導入される結晶欠陥の成長を抑制することが出来る。また、従来法のように、結晶欠陥の発生を抑制する

ために、結晶成長速度を例えば、 $0.4 \text{ mm/min}$ 以下といった低速化する必要がないので、結晶の生産性を著しく改善することが出来る。

【0024】窒素をシリコン単結晶中にドーブすると、シリコン中に導入される結晶欠陥の成長が抑制される理由は、前述の通り原子空孔の凝集過程が、均一核形成から不均一核形成に移行するためであると考えられる。従って、ドーブする窒素の濃度は、十分に不均一核形成を引き起こす、 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上にするのが好ましく、より好ましくは $5 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上とするのがよい。これによって結晶欠陥の成長を十分に抑制することができる。一方、窒素濃度が、シリコン単結晶中の固溶限界である $5 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ を越えると、シリコン単結晶の単結晶化そのものが阻害されるので、この濃度を越えないようにする。

【0025】また、本発明では、CZ法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、単結晶棒に含有される酸素濃度を、 $1.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下にするのが好ましい。シリコン単結晶中の酸素濃度を、このように低酸素とすれば、窒素が含有されていることとも相まって、結晶欠陥の成長を一層抑制することができるし、前記OSFの形成等も抑制出来るからである。

【0026】シリコン単結晶棒を育成する際に、含有される酸素濃度を上記範囲に低下させる方法は、従来から慣用されている方法によれば良い。例えば、ルツボ回転数の減少、導入ガス流量の増加、雰囲気圧力の低下、シリコン融液の温度分布および対流の調整等の手段によって、簡単に上記酸素濃度範囲とすることが出来る。

【0027】こうして、CZ法において所望濃度の窒素がドーブされ、所望濃度の酸素を含有する、シリコン単結晶棒が得られる。これを通常の方法にしたがい、内周刃スライサあるいはワイヤソー等の切断装置でスライスした後、面取り、ラッピング、エッチング、研磨等の工程を経てシリコン単結晶ウェーハに加工する。もちろん、これらの工程は例示列挙したにとどまり、この他にも洗浄等種々の工程があり得るし、工程順の変更、一部省略等目的に応じ適宜工程は変更使用されている。

【0028】次に、得られたシリコン単結晶ウェーハに急速加熱・急速冷却装置により熱処理を加えてウェーハ表面の酸素および窒素を外方拡散させ、結晶欠陥を消滅させる。ここで、急速加熱・急速冷却とは、所望温度範囲に設定された熱処理炉中にウェーハを直ちに投入し、所望熱処理時間の経過後、直ちに取出す方法や、ウェーハを熱処理炉内の設定位置に設置した後、ランプ加熱器等で直ちに加熱処理する方法である。この直ちに投入し、取出すというのは、従来より行われている一定時間での昇温、降温操作や熱処理炉内にウェーハを、ゆっくり投入し、取出すいわゆるローディング、アンローディング操作を行わないということである。ただし、炉

内の所定位置まで運ぶには、ある程度の時間を有するのは当然であり、ウエーハを投入するための移動装置の能力に従い、数秒から数分間で行われる。

【0029】そして、本発明で用いられるシリコンウエーハの急速加熱・急速冷却装置としては、熱放射によるランプ加熱器のような装置を挙げることができる。また、市販されているものとして、例えばAST社製、SHS-2800のような装置を挙げることができ、これらは特別複雑なものではなく、高価なものでもない。

【0030】ここで、本発明で用いたシリコンウエーハの急速加熱・急速冷却装置の一例を示す。図3は、急速加熱・急速冷却装置の概略図である。図3の熱処理装置10は、例えば炭化珪素あるいは石英からなるベルジャ1を有し、このベルジャ1内でウエーハを熱処理するようになっている。加熱は、ベルジャ1を囲繞するように配置される加熱ヒータ2、2'によって行う。この加熱ヒータは上下方向で分割されており、それぞれ独立に供給される電力を制御できるようになっている。もちろん加熱方式は、これに限定されるものではなく、いわゆる輻射加熱、高周波加熱方式としてもよい。加熱ヒータ2、2'の外側には、熱を遮蔽するためのハウジング3が配置されている。

【0031】炉の下方には、水冷チャンバ4とベースプレート5が配置され、ベルジャ1内と、大気とを封鎖している。そしてシリコンウエーハ8はステージ7上に保持されるようになっており、ステージ7はモータ9によって上下動自在な支持軸6の上端に取りつけられている。水冷チャンバ4には横方向からウエーハを炉内に出し入れできるように、ゲートバルブによって開閉可能に構成される不図示のウエーハ挿入口が設けられている。また、ベースプレート5には、ガス流入口と排気口が設けられており、炉内ガス雰囲気を整えることができるようになっている。

【0032】以上のような熱処理装置10によって、シリコンウエーハの急速加熱・急速冷却する熱処理は次のように行われる。まず、加熱ヒータ2、2'によってベルジャ1内を、例えば所望ガス雰囲気下1100℃～シリコンの融点以下の所望温度に加熱し、その温度に保持する。分割された加熱ヒータそれぞれを独立して供給電力を制御すれば、ベルジャ1内を高さ方向に沿って温度分布をつけることができる。したがって、ウエーハの処理温度は、ステージ7の位置、すなわち支持軸6の炉内への挿入量によって決定することができる。

【0033】ベルジャ1内が所望温度で維持されたなら、熱処理装置10に隣接して配置される、不図示のウエーハハンドリング装置によってシリコンウエーハを水冷チャンバ4の挿入口から入れ、最下端位置で待機させたステージ7上に例えばSiCボートを通してウエーハを乗せる。この時、水冷チャンバ4およびベースプレート5は水冷されているので、ウエーハはこの位置では高

温化しない。

【0034】そして、ウエーハのステージ7上への載置が完了したなら、すぐにモータ9によって支持軸6を炉内に挿入することによって、ステージ7を1100℃～シリコンの融点以下の所望温度位置まで上昇させ、ステージ上のシリコンウエーハに高温熱処理を加える。この場合、水冷チャンバ4内のステージ下端位置から、所望温度位置までの移動には、例えば20秒程度しかかからないので、シリコンウエーハは急速加熱されることになる。

【0035】そして、ステージ7を所望温度位置で、所定時間停止（例えば1～60秒）させることによって、ウエーハに停止時間分の高温熱処理を加えることができる。所定時間が経過し高温熱処理が終了したなら、すぐにモータ9によって支持軸6を炉内から引き抜くことによって、ステージ7を下降させ水冷チャンバ4内の下端位置とする。この下降動作も、例えば20秒程度で行うことができる。ステージ7上のウエーハは、水冷チャンバ4およびベースプレート5が水冷されているので、急速に冷却される。最後に、ウエーハハンドリング装置によって、ウエーハを取り出すことによって、熱処理を完了する。さらに熱処理するウエーハがある場合には、熱処理装置10の温度を降温させていないので、次々にウエーハを投入し連続的に熱処理をすることができる。

【0036】このように、本発明のウエーハに急速加熱・急速冷却装置により熱処理をする場合、加える熱処理条件としては、1100℃～シリコンの融点以下の温度で、1～60秒間行なうのが好ましい。これは急速加熱・急速冷却装置を用いて、1100℃～シリコンの融点以下といった高温で熱処理をすることによって、十分にウエーハ表面層の酸素、窒素を外方拡散できるので、確実に結晶欠陥を消滅させることができるし、熱処理時間を60秒以下といったきわめて短時間化することができるからである。

【0037】この場合、熱処理時間を1～60秒間とするのは、酸素および窒素を十分に外方拡散させるためには1秒は熱処理する必要がある、60秒も行なえば充分であるからである。しかも、昇降温を急速に出来るので、新たに昇降温中に結晶欠陥、酸素析出が生じるようなこともない。

【0038】また、熱処理の雰囲気としては、酸素、水素、アルゴンあるいはこれらの混合雰囲気で行なうようにすれば、シリコンウエーハに有害となる表面被膜を形成させることなく、有効に酸素、窒素を外方拡散させ、ウエーハ表面層の結晶欠陥を消滅させることができる。特に、水素、アルゴンあるいはこれらの混合雰囲気のような、還元性の雰囲気で高温熱処理を行なうと、ウエーハ表面の結晶欠陥が消滅し易いのでより好ましい。また、水素とアルゴンの混合雰囲気とすると、熱処理中にウエーハにスリップが発生しにくくなることが確認さ

れた。

【0039】こうして、窒素をドーブしたCZ法によるシリコン単結晶ウェーハであって、該シリコン単結晶ウェーハ表面の結晶欠陥がきわめて少ない、シリコン単結晶ウェーハを得ることができる。特に、ウェーハ表面層の結晶欠陥の密度を、確実に $10^4$ 個/cm<sup>2</sup>以下とすることができ、実質上ゼロとすることも可能である。また、ウェーハ表面から0.2μmの深さまでの領域におけるCOP密度を $8 \times 10^4$ 個/cm<sup>3</sup>以下とすることができ、デバイス作製歩留を確実に向上させることができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例1、比較例1）CZ法により、直径18インチの石英ルツボに、原料多結晶シリコン40kgをチャージし、直径6インチ、P型、方位<100>の結晶棒を、通常の引き上げ速度である、0.8~1.5mm/minの範囲の種々の速度で10本引き上げた。そのうち5本の引き上げでは、原料中にあらかじめ0.12gの窒化珪素膜を有するシリコンウェーハを投入しておいたが、残り5本の結晶の引き上げでは窒素をドーブしなかった。また、何れの結晶とも、引き上げ中ルツボ回転を制御して、単結晶中の酸素濃度が $0.9 \sim 1.0 \times 10^{18}$ atoms/cm<sup>3</sup>となるようにした。

【0041】窒素をドーブした方の結晶棒の尾部の窒素濃度をFT-IRにより測定したところ、平均で $5.0 \times 10^{14}$ atoms/cm<sup>3</sup>であった（窒素の偏析係数は非常に小さいので、結晶棒の直胴部の濃度はこの値以下となる。）。また、すべての単結晶棒の酸素濃度をFT-IRにより測定したところ、どの結晶もおよそ $0.9 \sim 1.0 \times 10^{18}$ atoms/cm<sup>3</sup>の酸素濃度となっていることを確認した。

【0042】ここで得られた単結晶棒から、ワイヤソーを用いてウェーハを切り出し、面取り、ラッピング、エッチング、鏡面研磨加工を施して、窒素のドーブの有無以外の条件はほぼ同一とした、2種類の直径6インチのシリコン単結晶鏡面ウェーハを作製した。

【0043】得られたシリコン単結晶ウェーハにSeccoエッチングを施し、表面を顕微鏡観察してビット密度を測定することによって、表面から深さ5μmまでの結晶欠陥（グローイン欠陥）の密度を測定した。測定結果を、図1に示した。黒丸が窒素をドーブした本発明方法であり、白丸が窒素をドーブしていない従来法である。

【0044】この結果を見ると、窒素をドーブした本発

明方法では、引き上げ速度を1.0mm/min以上という、従来と同等以上の速度で引き上げているにもかかわらず、従来法より結晶欠陥密度が20分の1程度にまで減少している。すなわち、窒素をドーブすることによって、結晶欠陥の成長が抑制され、検出できるほど大きくなっているものが減少することがわかる。

【0045】次に、上記のウェーハに、図3に示したような急速加熱・急速冷却装置を用いて、1200℃で10秒間の急速加熱・急速冷却熱処理を施した。雰囲気ガスとしては、100%酸素ガス雰囲気、100%アルゴンガス雰囲気、100%水素ガス雰囲気、50%アルゴンと50%水素の混合ガス雰囲気とした。

【0046】熱処理後のウェーハに、Seccoエッチングを施し、再び表面を顕微鏡観察してビット密度を測定することによって、結晶欠陥密度に変化があるかを測定した。窒素をドーブした場合の測定結果を、図1に合わせてプロットした。

【0047】この結果を見ると、窒素をドーブしたウェーハ表面層の結晶欠陥は、1200℃の急速加熱・急速冷却熱処理によって、約 $10^4$ 個/cm<sup>2</sup>以下にまで減少することがわかる。すなわち、熱処理によって、窒素および酸素が外方拡散し、ウェーハの表面が無欠陥化されることがわかる。特に、ウェーハ表面層の結晶欠陥の密度を、実質上ゼロにすることも可能であることがわかる。

【0048】次に、上記熱処理後のウェーハの酸化膜耐圧特性（Cモード）を測定した。酸化膜耐圧特性（Cモード）の測定条件は、酸化膜厚：25nm、測定電極：リンドーブ・ポリシリコン、電極面積：8mm<sup>2</sup>、判定電流：1mA/cm<sup>2</sup>とした。一般に、絶縁破壊電界が8MV/cm以上のものが良品と判定される。測定結果を、図2に示した。

【0049】本発明の窒素をドーブしたシリコン単結晶ウェーハに急速加熱・急速冷却装置により熱処理を加えたものは（曲線A~D）、いずれの熱処理雰囲気としても、8MV/cm以上の良品が発生度数が高く、殆どが良品となるのに対し、従来法（曲線E）では、8MV/cmに満たない不良品が、約70%も発生することがわかる。

【0050】（実施例2、比較例2）実施例1、比較例1と同様にCZ法により直径8インチ、p型、方位<100>の単結晶棒を、下記表1の条件で5本引き上げ、これより5種類の直径8インチのシリコン単結晶鏡面ウェーハ（a, b, c, d, e）を作製した。

【0051】

【表1】



		窒素濃度 (atoms/cm <sup>3</sup> )	酸素濃度 (atoms/cm <sup>3</sup> )	引上げ速度 (mm/min)
実施例2	a	$2 \times 10^{14}$	$1.3 \times 10^{18}$	1.8
	b	$2 \times 10^{14}$	$0.8 \times 10^{18}$	1.7
	c	$3 \times 10^{13}$	$0.8 \times 10^{18}$	1.6
比較例2	d	0	$1.3 \times 10^{18}$	0.95
	e	0	$0.7 \times 10^{18}$	1.6

【0052】得られた5種類のウェーハについて、その表面に存在する原子空孔のクラスタと考えられている結晶欠陥であるCOP (Crystal Originated Particle) の個数を測定した。COP測定は、測定ウェーハのウェーハ表面に約0.44 μmの熱酸化膜を形成し、その酸化膜をフッ酸で除去してからパーティクル測定装置 (KLA/Tencor社製、SP1) を用いて、ウェーハ表面に存在する0.10 μm以上のCOPについてカウントした。このようにすれば、ウェーハ表面から約0.2 μmの深さまでの領域に存在するCOPが積分された形で測定できる。

【0053】また、5種類のウェーハの別の一組には、急速加熱・急速冷却装置 (AST社製、SHS-2800) により、50%アルゴンと50%水素の混合ガス雰囲気中で1200℃で10秒間の熱処理を加えた後、同様に、約0.44 μmの熱酸化膜を形成し、その酸化膜を除去してからCOPを測定した。こうして得られた各ウェーハのCOP数の結果を図4に示した。

【0054】図4から明らかであるように、急速加熱・急速冷却装置による熱処理によるCOPの低減効果は、窒素をドーブしたウェーハ (図4のa, b, c) の方が、ノンドーブのウェーハ (図4のd, e) に比べて大きいことがわかる。そして、窒素ドーブしたウェーハに急速加熱・急速冷却装置による熱処理を加えることで、ウェーハ表面から深さ0.2 μmまでのCOP数を8インチウェーハで確実に500個/ウェーハ以下、COP密度に換算すると約 $8 \times 10^4$  個/cm<sup>2</sup>以下にすることができることがわかった。

【0055】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0056】例えば、本発明においてチョクラルスキー

法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成するに際しては、融液に磁場が印加されているか否かは問われないものであり、本発明のチョクラルスキー法にはいわゆる磁場を印加するMCZ法も含まれる。

【0057】また、上記では、含有酸素濃度を低酸素濃度とした場合に、より低結晶欠陥とすることができるとを示したが、本発明はこれには限定されず、例えば酸素濃度が $1.2 \sim 1.5 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>、あるいはそれ以上の高酸素濃度の場合であっても、効果を有するものであることは言うまでもない。

【0058】

【発明の効果】本発明では、窒素をドーブしたシリコン単結晶ウェーハに急速加熱・急速冷却装置により熱処理を施すことによって、CZ法によって作製されるシリコン単結晶中の結晶欠陥の成長を抑制するとともに、ウェーハの表面層の結晶欠陥を消滅させることができるので、きわめて低欠陥のシリコン単結晶ウェーハを、高生産性でかつ簡単に作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、比較例1において、Seccoエッチング後、表面を顕微鏡観察してビット密度を測定した結果と熱処理の効果を示す結果図である (黒丸が窒素をドーブした本発明方法であり、白丸が窒素をドーブしていない従来法である。)

【図2】熱処理後のウェーハの酸化膜耐圧特性 (C-モード) を測定した結果を示す結果図である。

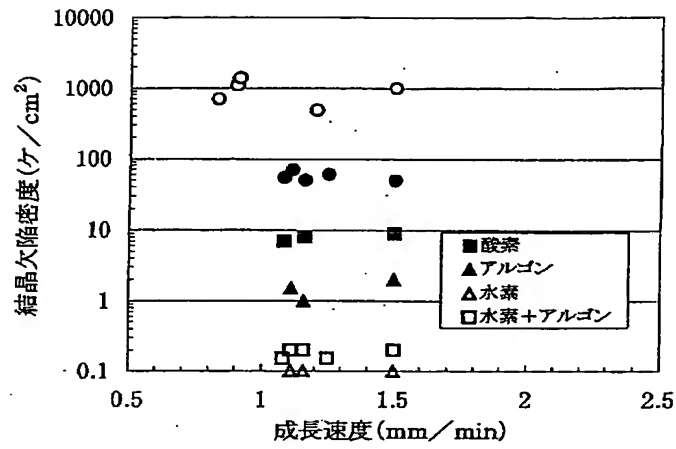
【図3】シリコンウェーハを急速加熱・急速冷却できる装置の一例を示した概略図である。

【図4】実施例2、比較例2の結果図である。

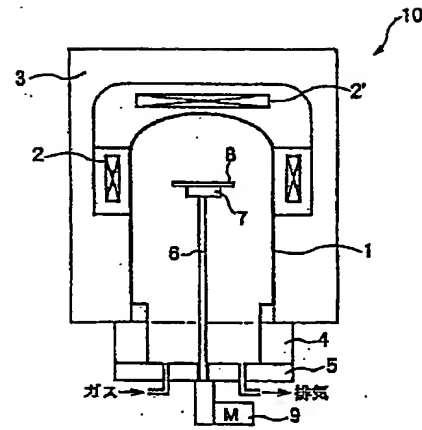
【符号の説明】

1…ベルジャ、2, 2'…加熱ヒータ、3…ハウジング、4…水冷チャンバ、5…ベースプレート、6…支持軸、7…ステージ、8…シリコンウェーハ、9…モータ、10…熱処理装置。

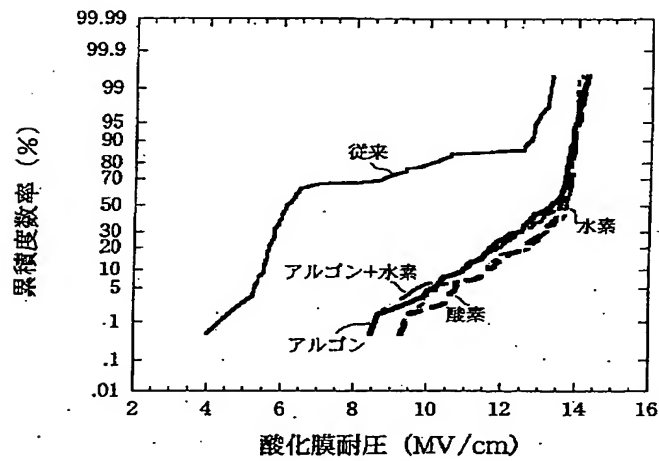
【図1】



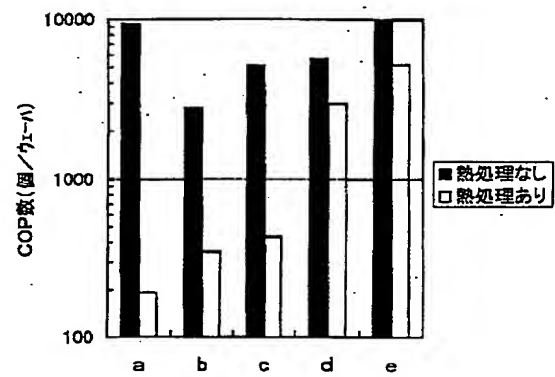
【図3】



【図2】



【図4】





# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-322490

(43)Date of publication of application : 24.11.1999

(51)Int.Cl.

C30B 29/06

(21)Application number : 11-044634

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.1999

(72)Inventor : TAMAZUKA MASARO  
KOBAYASHI NORIHIRO  
OKA TETSUSHI

(30)Priority

Priority number : 10 74867 Priority date : 09.03.1998 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER AND SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER

(57)Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for simply producing a silicon single crystal wafer having very few defects in high productivity by inhibiting the growth of crystal defects, in particular, the growth of crystal defects in a surface layer of the wafer, and also surely removing the crystal defects by subjecting the wafer to heat treatment for a short period of time, even when crystal defects having low density are caused, in a single crystal wafer produced by a CZ (Czochralski) method.

**SOLUTION:** The production of silicon single crystal wafer comprises: growing a silicon single crystal bar doped with nitrogen by a CZ method; slicing the silicon single crystal bar into silicon single crystal wafers; and thereafter, subjecting the wafers to heat treatment with a rapid-heating/rapid-cooling device. Thus, the objective silicon single crystal wafer is produced by this production method.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3614019

[Date of registration] 12.11.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the silicon single crystal wafer characterized by adding heat treatment to this silicon single crystal wafer with rapid heating and quick cooling equipment after raising the silicon single crystal rod which doped nitrogen, slicing this single crystal rod and processing it into a silicon single crystal wafer with the Czochralski method.

[Claim 2] It is the nitrogen concentration doped on this single crystal rod in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with said Czochralski method is raised  $1 \times 10^{10}$  -  $5 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup> The manufacture approach of the silicon single crystal wafer indicated to claim 1 characterized by carrying out.

[Claim 3] It is the oxygen density contained on this single crystal rod in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with said Czochralski method is raised  $1.2 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> The manufacture approach of the silicon single crystal wafer indicated to claim 1 or claim 2 characterized by making it below.

[Claim 4] The manufacture approach of a silicon single crystal wafer given in any 1 term of claim 1 characterized by performing heat treatment added to said wafer with rapid heating and quick cooling equipment for 1 - 60 seconds at the temperature below the melting point of 1100 degrees C - silicon thru/or claim 3.

[Claim 5] The manufacture approach of a silicon single crystal wafer given in any 1 term of claim 1 characterized by performing heat treatment added to said wafer with rapid heating and quick cooling equipment under oxygen, hydrogen, argons, or these mixed ambient atmospheres thru/or claim 4.

[Claim 6] The silicon single crystal wafer manufactured by the approach indicated to claim 1 - claim 5.

[Claim 7] It is a silicon single crystal wafer according to claim 6, and the consistency of the crystal defect of a wafer surface layer is 2 ten pieces/cm. Silicon single crystal wafer characterized by being the following.

[Claim 8] The silicon single crystal wafer which is a silicon single crystal wafer according to claim 6, and is characterized by the COP consistency in the field in 0.2-micrometer Fukushima being three or less  
[  $8 \times 10^4$  //cm ] from a wafer front face.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** In case this invention pulls up a silicon single crystal with the Czochralski method (henceforth a CZ process) While making small size of the crystal defect called the grown-in (Grown-in) defect which dopes nitrogen and exists in the interior of a crystal By adding hot heat treatment to a wafer with rapid heating and quick cooling equipment, it is related with the method of manufacturing the silicon single crystal wafer from which the crystal defect on the front face of a wafer was removed by the sex from Takao, and the silicon single crystal wafer manufactured by this approach.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** As a wafer for producing devices, such as a semiconductor integrated circuit, the silicon single crystal wafer mainly raised by the Czochralski method (CZ process) is used. If a crystal defect exists in such a silicon single crystal wafer, a poor pattern will be caused at the time of semiconductor device production. Since [ which it said was 0.35 microns or less ] it is very detailed, at the time of such pattern formation, also in existence of the crystal defect of 0.1-micron size, especially the pattern width of face in the device integrated by altitude in recent years will cause a poor pattern, and will reduce the production yield or quality characteristic of a device remarkably. Therefore, the crystal defect which exists in a silicon single crystal wafer must be decreased as much as possible.

**[0003]** Into the silicon single crystal raised by the CZ process, it is recently reported especially that the crystal defect which is called the above-mentioned grown-in defect and which was introduced into crystal growth is found out by various measuring methods. For example, these crystal defects are detectable as a pit by etching a front face alternatively with Secco liquid (mixed liquor of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, fluoric acid, and water) (Secco etching) in the single crystal which was able to be pulled up with the general growth rate (for example, about 1 or more mm/min) currently produced on commercial level (refer to JP,4-192345,A).

**[0004]** It is thought that the main causes of generating of this pit are oxygen sludges which are the floc of the oxygen atom mixed from the cluster or quartz crucible of an atomic hole condensed during single crystal manufacture. If these crystal defects exist in the surface section (0-5 microns) of the wafer with which a device is formed, since they will turn into an injurious defect which degrades a device property, the various approaches for reducing such a crystal defect are examined.

**[0005]** For example, in order to reduce the consistency of the cluster of the above-mentioned atomic hole, it is known that what is necessary is to fall the rate of crystal growth extremely (for example, 0.4 or less mm/min), and just to make a crystal raise (refer to JP,2-267195,A). However, it has turned out that the crystal defect considered to be the dislocation loop which the superfluous silicon between grids newly gathers that it is this approach, and is formed occurs, and a device property is degraded remarkably and it does not become the solution in question. And since the rate of crystal growth is reduced to about 1.0 conventional mm/min, as mentioned above 0.4 mm/min or less, the remarkable fall of the productivity of a single crystal and the rise of cost will be brought about.

**[0006]** On the other hand, in order to reduce the crystal defect resulting from the oxygen sludge of the wafer surface section, the solution approach of carrying out out-diffusion of the oxygen under crystal, and carrying out dissolution disappearance of the oxygen sludge is taken by heat-treating a wafer at an elevated temperature 1100 degrees C or more. However, by this approach, heat treatment must be performed for a long time which was called 4 hours or more, in respect of productivity and cost, since the rising and falling temperature of a wafer takes time amount in a disadvantageous top, an oxygen sludge will be formed by the device formative layer into rising and falling temperature, and the desired end and effectiveness are not done so in many cases.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] even if it succeeded in this invention in view of such a trouble, it controls the growth of a crystal defect (grown-in defect) in the silicon single crystal wafer produced by the CZ process and a crystal defect with small size occurs -- short-time heat treatment -- certain -- removing -- the silicon single crystal wafer of a very low defect [ section / wafer surface ] -- the sex from Takao -- and it sets it as the main purpose to offer the manufacture approach produced simply.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, after invention indicated to claim 1 of this invention raises the silicon single crystal rod which doped nitrogen, slices this single crystal rod and processes it into a silicon single crystal wafer with the Czochralski method, it is the manufacture approach of the silicon single crystal wafer characterized by adding heat treatment to this silicon single crystal wafer with rapid heating and quick cooling equipment.

[0009] Thus, in case a single crystal rod is raised by the CZ process, growth of the crystal defect introduced into said crystal growth can be controlled by doping nitrogen. Moreover, since the rate of crystal growth is accelerable as a result of controlling growth of a crystal defect, the productivity of a crystal is remarkably improvable.

[0010] And if heat treatment is added to the wafer processed from the silicon single crystal which doped such nitrogen with rapid heating and quick cooling equipment, out-diffusion of the oxygen and nitrogen on the front face of a wafer is carried out, and they can extinguish the crystal defect of a wafer surface layer efficiently. Therefore, a silicon single crystal wafer with very few crystal defects on the front face of a wafer can be obtained. And since rising and falling temperature can be carried out quickly, the time amount which heat treatment takes to that the crystal defect which newly originates in rising and falling temperature at precipitation of oxygen etc. arises can be shortened extremely. On the other hand, since precipitation of oxygen is promoted by existence of nitrogen in the bulk section of a wafer, the wafer excellent also in the so-called thorin chic gettering effectiveness (the IG effectiveness) can be manufactured.

[0011] In this case, it is the nitrogen concentration doped on a single crystal rod in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method is raised, as indicated to claim 2  $1 \times 10^{10}$  -  $5 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup> Carrying out is desirable. This is  $1 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>3</sup>, in order to fully control growth of a crystal defect. In order to make it carrying out above not become the hindrance of a desirable thing and single-crystal-izing of a silicon single crystal, it is  $5 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup>. It is because considering as the following is desirable.

[0012] Moreover, it is the oxygen density contained on a single crystal rod in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method is raised, as indicated to claim 3  $1.2 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> It is desirable to make it below (ASTM '79 value). Thus, growth of hypoxia, then a crystal defect can be controlled further, and formation of the oxygen sludge in a surface layer can also be prevented. On the other hand, in the bulk section, since precipitation of oxygen is promoted by existence of nitrogen, the IG effectiveness can fully be demonstrated also as hypoxia.

[0013] Next, invention indicated to claim 4 of this invention was made to perform heat treatment added to a wafer with rapid heating and quick cooling equipment at the temperature below the melting point of 1100 degrees C - silicon for 1 - 60 seconds. thus, since the out-diffusion of the oxygen of a wafer surface layer and the nitrogen was fully carried out using rapid heating and quick cooling equipment by heat-treating at the elevated temperature below of the melting point of 1100 degrees C - silicon, the crystal defect could be extinguished certainly and it said that heat treatment time amount was 60 or less seconds -- it can short-time-ize extremely.

[0014] In this case, as indicated to claim 5, it is desirable to perform heat treatment added to a wafer with rapid heating and quick cooling equipment under oxygen, hydrogen, argons, or these mixed ambient atmospheres. Without making the surface lining which becomes harmful to a silicon wafer by heat-treating in such a gas ambient atmosphere form, out-diffusion of oxygen and the nitrogen can be carried out effectively, and the crystal defect of a wafer surface layer can be extinguished.

[0015] And the silicon single crystal wafer (claim 6) manufactured by the manufacture approach of this invention very -- low -- a crystal defect thing -- becoming -- especially -- claim 7 -- like -- the consistency of the crystal defect of a wafer surface layer -- 10 piece/cm<sup>2</sup> It can consider as the following. Like claim 8 Since the COP consistency in the field in 0.2-micrometer Fukushima can carry out from a wafer front face to three or less [  $8 \times 10^4$  //cm ], the yield at the time of device production is remarkably improvable.

[0016] Hereafter, although this invention is explained further in full detail, this invention is not limited to these. By combining the technique of adding heat treatment to the technique and silicon single crystal wafer

which dope nitrogen during silicon single crystal training by the CZ process with rapid heating and quick cooling equipment, and extinguishing the crystal defect on the front face of a wafer, this invention scrutinizes a header and terms and conditions for the ability of a silicon single crystal wafer with very few crystal defects in the device formative layer (wafer surface layer) to be obtained by the sex from Takao, and completes this invention.

[0017] That is, if nitrogen is doped in a silicon single crystal, condensation of the atomic hole in silicon is controlled and it is pointed out that the size of a crystal defect contracts (T. 3 Abe and H. Takeno, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.262, and 1992). It is thought that this effectiveness is for the condensation process of an atomic hole to shift to ununiformity nucleation from homogeneity nucleation. Therefore, if nitrogen is doped in case a silicon single crystal is raised by the CZ process, the silicon single crystal and this which made crystal defect size very small can be processed, and a silicon single crystal wafer can be obtained. And according to this approach, like said conventional method, since it is not necessary to necessarily low-speed-ize the rate of crystal growth, a silicon single crystal wafer may be able to be obtained by the sex from Takao.

[0018] However, when it is known that it is effective in making precipitation of oxygen promote (224 for example, F.Shimura and R.S.Hockett, Appl.Phys.Lett.48, 1986) and the nitrogen atom in this silicon single crystal is doped in the silicon single crystal wafer by the CZ process, it is heat treatment in a device process etc., and makes the defects of precipitation-of-oxygen reasons, such as OSF (oxidation induction stacking fault), occur frequently in the device formative layer. Therefore, CZ silicon single crystal wafer which doped nitrogen conventionally was not used as a wafer for device production.

[0019] then, the defect which originates in supposing that the advantage said that a crystal defect (grown-in defect) cannot grow easily as a nitrogen dope crystal in this invention is employed efficiently, and on the other hand precipitation of oxygen being promoted, and is generated -- a wafer -- rapid heating and quick cooling equipment -- elevated-temperature heat treatment -- in addition, it succeeded in obtaining a silicon single crystal wafer with very few crystal defects in a wafer front face by carrying out out-diffusion of the oxygen and nitrogen of a surface layer.

[0020] Moreover, since nitrogen contains in the bulk section of a wafer, as a result of promoting a deposit of oxygen, it becomes what has the IG effectiveness there is much sludge and strong from the thing of the oxygen density with the usual wafer same [ close / of nitrogen ] which is not. Therefore, a content oxygen density can be reduced and generating of the crystal defect in a front face can be controlled further. And in order not to reduce a crystal pulling rate in a CZ process, there is also an advantage that it is a sex from Takao.

[0021]

[Embodiment of the Invention] What is necessary is to just be based on a well-known approach which is indicated by JP,60-251190,A in this invention, in order to raise the silicon single crystal rod which doped nitrogen by the CZ process.

[0022] That is, although a CZ process is an approach of pulling up slowly and raising the silicon single crystal rod of a request diameter, contacting seed crystal to the melt of the polycrystalline silicon raw material held into the quartz crucible, and rotating this, it can dope nitrogen during a raising crystal by putting in the nitride in the quartz crucible beforehand, throwing in a nitride in silicon melt, or making a controlled atmosphere into the ambient atmosphere containing nitrogen etc. Under the present circumstances, the amount of dopes under crystal is controllable by adjusting concentration or installation time of the amount of a nitride, or nitrogen gas etc.

[0023] Thus, in case a single crystal rod is raised by the CZ process, growth of the crystal defect introduced into crystal growth can be controlled by doping nitrogen. Moreover, since it said that the rate of crystal growth was 0.4 or less mm/min and it is not necessary like a conventional method to low-speed-ize it in order to control generating of a crystal defect, the productivity of a crystal is remarkably improvable.

[0024] If nitrogen is doped in a silicon single crystal, it will be thought that the reason growth of the crystal defect introduced into silicon is controlled is for the condensation process of an atomic hole to shift to ununiformity nucleation from homogeneity nucleation as above-mentioned. Therefore, the concentration of the nitrogen to dope is  $1 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>3</sup> which fully causes ununiformity nucleation. It is good to consider as three or more  $5 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>3</sup> preferably [ carrying out above ] and more preferably. Growth of a crystal defect can fully be controlled by this. If nitrogen concentration exceeds  $5 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup> which is a solid-solution limit community in a silicon single crystal, since the single-crystal-izing of a silicon single crystal itself will be checked on the other hand, it is made not to exceed this concentration.

[0025] Moreover, it is the oxygen density contained on a single crystal rod in case the silicon single crystal

rod which doped nitrogen by the CZ process is raised in this invention  $1.2 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>. It is desirable to make it below. It is because it can control growth of a crystal defect further than hypoxia, then nitrogen contain the oxygen density in a silicon single crystal in this way and it can control formation of said OSF etc. conjointly.

[0026] In case a silicon single crystal rod is raised, the method of reducing the oxygen density to contain in the above-mentioned range should just be based on the approach commonly used from the former. For example, it can consider as the above-mentioned oxygen density range easily with means, such as temperature distribution of reduction of a crucible rotational frequency, the increment in an introductory quantity of gas flow, the fall of the ambient pressure force, and silicon melt, and adjustment of the convection current.

[0027] In this way, the nitrogen of request concentration is doped in a CZ process, and the silicon single crystal rod containing the oxygen of request concentration is obtained. After slicing this according to the usual approach with cutting equipments, such as an inner circumference cutting-edge slicer or a wire saw, it is processed into a silicon single crystal wafer through processes, such as beveling, wrapping, etching, and polish. of course -- \*\* these processes remain for having carried out instantiation listing, in addition may have various processes, such as washing, -- modification of the order of a process part -- according to the purposes, such as an abbreviation, modification use of the process is carried out suitably.

[0028] Next, heat treatment is added to the obtained silicon single crystal wafer with rapid heating and quick cooling equipment, out-diffusion of the oxygen and nitrogen on the front face of a wafer is carried out, and a crystal defect is extinguished. Here, rapid heating and forced cooling throw in a wafer immediately in the heat treating furnace set as the request temperature requirement, and is the approach of heat-treating immediately with the approach of taking out immediately, the lamp heater after installing a wafer in the setting location in a heat treating furnace, etc. after the request heat treatment passage of time. Supplying immediately and taking out throws [ this ] in a wafer slowly, I hear that it does not perform the so-called loading to take out and unloading actuation, and it is in the temperature up in fixed time amount currently performed conventionally, and temperature fall actuation and a heat treating furnace. However, in order to carry to the predetermined location in a furnace, naturally it has a certain amount of time amount, and is carried out in several seconds to several minutes according to the capacity of the migration equipment for throwing in a wafer.

[0029] And equipment like the lamp heater by thermal radiation as the rapid heating and quick cooling equipment of the silicon wafer used by this invention can be mentioned. Moreover, for example, the product made from AST and equipment like SHS-2800 can be mentioned as what is marketed, and these are not extraordinarily complicated and expensive, either.

[0030] Here, an example of the rapid heating and quick cooling equipment of the silicon wafer used by this invention is shown. Drawing 3 is the schematic diagram of rapid heating and quick cooling equipment. The thermal treatment equipment 10 of drawing 3 has the bell jar 1 which consists of silicon carbide or a quartz, and heat-treats a wafer within this bell jar 1. The heating heater 2 and 2' which are arranged so that a bell jar 1 may be surrounded perform heating. This heating heater is divided in the vertical direction, and can control now the power supplied independently, respectively. Of course, a heating method is not limited to this and is good also as the so-called radiation heating and a high-frequency-heating method. The housing 3 for covering heat is arranged on the outside of the heating heater 2 and 2'.

[0031] Down the furnace, the water-cooled chamber 4 and the base plate 5 have been arranged, and atmospheric air is blocked in a bell jar 1. And the silicon wafer 8 is held on a stage 7, and the stage 7 is attached in the upper limit of the support shaft 6 which can move up and down freely by the motor 9. Wafer insertion opening which is not illustrated [ which is constituted possible / closing motion / with a gate valve ] is prepared in the water-cooled chamber 4 so that a wafer can be taken in and out of a longitudinal direction in a furnace. Moreover, gas input and an exhaust port are established in the base plate 5, and the gas ambient atmosphere in a furnace can be adjusted now to it.

[0032] Rapid heating of a silicon wafer and heat treatment which cools quickly are performed as follows by the above thermal treatment equipments 10. First, by the heating heater 2 and 2', the inside of a bell jar 1 is heated to the request temperature below the melting point of bottom of request gas ambient atmosphere 1100 - silicon, and is held to the temperature. If a supply voltage is controlled independently for each divided heating heater, temperature distribution can be given for the inside of a bell jar 1 along the height direction. Therefore, the location of insertion of a stage 7, i.e., the amount into the furnace of the support shaft 6, can determine the processing temperature of a wafer.

[0033] If the inside of a bell jar 1 is maintained at request temperature, with the non-illustrated wafer



handling device which adjoins a thermal treatment equipment 10 and is arranged, a silicon wafer will be put in from insertion opening of the water-cooled chamber 4, and a wafer will be put for example, through a SiC boat on the stage 7 made to stand by in the lowest end position. Since water cooling of the water-cooled chamber 4 and the base plate 5 is carried out at this time, a wafer is not elevated-temperature-ized in this location.

[0034] And if installation of a up to [ the stage 7 of a wafer ] is completed, by inserting the support shaft 6 into a furnace by the motor 9 immediately, a stage 7 will be raised to the request temperature location below the melting point of 1100 - silicon, and elevated-temperature heat treatment will be added to the silicon wafer on a stage. In this case, since it takes only about 20 seconds, rapid heating of the silicon wafer will be carried out to migration from the stage lower limit location in the water-cooled chamber 4 to a request temperature location.

[0035] And elevated-temperature heat treatment for a stop time can be added to a wafer by carrying out a predetermined time halt (for example, 1 - 60 seconds) of the stage 7 in a request temperature location. If predetermined time passes and elevated-temperature heat treatment is completed, by drawing out the support shaft 6 out of a furnace by the motor 9 immediately, a stage 7 will be dropped and it will consider as the lower limit location in the water-cooled chamber 4. This downward actuation can also be performed in about 20 seconds. Since water cooling of the water-cooled chamber 4 and the base plate 5 is carried out, the wafer on a stage 7 is cooled quickly. Finally, heat treatment is completed by taking out a wafer with a wafer handling device. Since the temperature of a thermal treatment equipment 10 is not made to lower when there is a wafer furthermore heat-treated, a wafer can be thrown in one after another and it can heat-treat continuously.

[0036] Thus, when heat-treating with rapid heating and quick cooling equipment to the wafer of this invention, as heat treatment conditions to add, it is the temperature below the melting point of 1100 degrees C - silicon, and it is desirable to carry out for 1 - 60 seconds. since this fully carried out out-diffusion of the oxygen of a wafer surface layer, and the nitrogen using rapid heating and quick cooling equipment by heat-treating at the elevated temperature below of the melting point of 1100 degrees C - silicon, it could extinguish the crystal defect certainly and called heat treatment time amount 60 or less seconds -- it is because it can short-time-ize extremely.

[0037] In this case, it is because it is enough if it is necessary to heat-treat for 1 second and carries out as long as 60 seconds in order for setting heat treatment time amount as for 1 - 60 seconds to fully carry out out-diffusion of oxygen and the nitrogen. A crystal defect and precipitation of oxygen seem and not to newly be generated in rising and falling temperature, since rising and falling temperature can be made rapid.

[0038] Moreover, without making the surface lining which becomes harmful to a silicon wafer form as an ambient atmosphere of heat treatment, if it is made to carry out under oxygen, hydrogen, argons, or these mixed ambient atmospheres, out-diffusion of oxygen and the nitrogen can be carried out effectively, and the crystal defect of a wafer surface layer can be extinguished. If elevated-temperature heat treatment is especially performed in an ambient atmosphere of reducibility like hydrogen, argons, or these mixed ambient atmospheres, since the crystal defect on the front face of a wafer will tend to be extinguished, it is more desirable. Moreover, when it was the mixed ambient atmosphere of hydrogen and an argon, it was checked that it is hard coming to generate a slip to a wafer during heat treatment.

[0039] In this way, it is a silicon single crystal wafer by the CZ process which doped nitrogen, and the crystal defect of this silicon single crystal wafer front face can obtain very few silicon single crystal wafers. Especially, it is the consistency of the crystal defect of a wafer surface layer ten pieces/cm certainly 2 It can consider as the following and considering as parenchyma top zero is also possible. Moreover, the COP consistency in the field in 0.2-micrometer Fukushima can be made or less [  $8 \times 10^4$  //cm ] into three from a wafer front face, and a device production yield can be raised certainly.

[0040]

[Example] Although the example and the example of a comparison of this invention are given and being explained concretely hereafter, this invention is not limited to these.

(An example 1, example 1 of a comparison) By the CZ process, 40kg of raw material polycrystalline silicon was charged to the quartz crucible with a diameter of 18 inches, and the diameter of 6 inches, P type, and ten crystal rods of bearing <100> were pulled up at the rate of the versatility of the range of 0.8 - 1.5 mm/min which is the usual raising rate. Although the silicon wafer which has a 0.12g silicon nitride film beforehand was thrown in in the raw material by raising of five among those, nitrogen was not doped in raising of the crystal of remaining five. Moreover, which crystal controls crucible rotation during raising, and the oxygen



density in a single crystal is  $0.9 - 1.0 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>. It was made to become.

[0041] the place which measured the nitrogen concentration of the tail of the crystal rod of the direction which doped nitrogen by FT-IR -- an average --  $5.0 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup> it was (since the segregation coefficient of nitrogen is very small, the concentration of the body section of a crystal rod becomes below this value.) . Moreover, when the oxygen density of all single crystal rods was measured by FT-IR, any crystal is about  $0.9 - 1.0 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>. It checked that it was an oxygen density.

[0042] From the single crystal rod obtained here, the wafer was cut down using the wire saw, beveling, wrapping, etching, and mirror-polishing processing were performed, and conditions other than the existence of the dope of nitrogen produced the silicon single crystal mirror plane wafer of two kinds of 6 inches diameters made almost the same.

[0043] The consistency of the crystal defect (grown-in defect) from a front face to a depth of 5 micrometers was measured by performing Secco etching to the obtained silicon single crystal wafer, carrying out microscope observation of the front face, and measuring a pit consistency. The measurement result was shown in drawing 1 . A black dot is this invention approach which doped nitrogen, and it is the conventional method with which the white round head has not doped nitrogen.

[0044] If this result is seen, in spite of pulling up the raising rate the rate more than the former and the EQC of 1.0 or more mm/min, by this invention approach which doped nitrogen, the crystal defect consistency will decrease from the conventional method about to 1/20. That is, by doping nitrogen shows that what is so large that growth of a crystal defect is controlled and it can detect decreases.

[0045] Next, rapid heating and quick cooling heat treatment for 10 seconds were performed at 1200 degrees C using rapid heating and quick cooling equipment as shown in the above-mentioned wafer at drawing 3 . As a controlled atmosphere, it considered as 100% oxygen gas ambient atmosphere, 100% argon gas ambient atmosphere, 100% hydrogen gas ambient atmosphere, and 50% argon and the mixed-gas ambient atmosphere of 50% hydrogen.

[0046] It measured whether a crystal defect consistency would have change by performing Secco etching, carrying out microscope observation of the front face again, and measuring a pit consistency to the wafer after heat treatment. The measurement result at the time of doping nitrogen was plotted according to drawing 1 .

[0047] When this result is seen, the crystal defect of the wafer surface layer which doped nitrogen is 2 about ten pieces/cm by 1200-degree C rapid heating and quick cooling heat treatment. It turns out that it decreases even below. That is, it turns out that nitrogen and oxygen carry out out-diffusion, and the front face of a wafer is made defect-free by heat treatment. Especially, that it is possible also understands that the consistency of the crystal defect of a wafer surface layer makes it parenchyma top zero.

[0048] Next, the oxide-film proof-pressure property (C-mode) of the wafer after the above-mentioned heat treatment was measured. The Measuring condition of an oxide-film proof-pressure property (C-mode) was set to oxide-film thickness:25nm, measuring-electrode:phosphorus dope polish recon, electrode surface product:8mm<sup>2</sup>, and judgment current:1mA/cm<sup>2</sup>. Generally, a thing 8MV [ /cm ] or more is judged for dielectric-breakdown electric field to be an excellent article. The measurement result was shown in drawing 2 .

[0049] What added heat treatment to the silicon single crystal wafer which doped the nitrogen of this invention with rapid heating and quick cooling equipment has [ the excellent article of 8 or more MV/cm ] the expensive number of generation rates also as (curvilinear A-D) and which heat treatment ambient atmosphere, and it turns out to most serving as an excellent article that the defective with which 8 MV/cm is not filled is generated about 70% with a conventional method (curve E).

[0050] (An example 2, example 2 of a comparison) The diameter of 8 inches, p mold, and five single crystal rods of bearing <100> were pulled up on condition that the following table 1 by the CZ process like the example 1 and the example 1 of a comparison, and the silicon single crystal mirror plane wafer (a, b, c, d, e) of five kinds of 8 inches diameters was produced from this.

[0051]

[Table 1]

		窒素濃度 (atoms/cm <sup>3</sup> )	酸素濃度 (atoms/cm <sup>3</sup> )	引上げ速度 (mm/min)
実施例 2	a	$2 \times 10^{14}$	$1.3 \times 10^{18}$	1.8
	b	$2 \times 10^{14}$	$0.8 \times 10^{18}$	1.7
	c	$3 \times 10^{13}$	$0.8 \times 10^{18}$	1.6
比較例 2	d	0	$1.3 \times 10^{18}$	0.95
	e	0	$0.7 \times 10^{18}$	1.6

[0052] The number of COP (Crystal Originated Particle) which is the crystal defect considered to be the cluster of the atomic hole which exists in the front face about five kinds of obtained wafers was measured. COP measurement formed about 0.44-micrometer thermal oxidation film in the wafer front face of a measurement wafer, and after it removed the oxide film by fluoric acid, it counted it using the particle measuring device (the product made from KLA/Tencor, SP1) about COP 0.10 micrometers or more which exists in a wafer front face. If it does in this way, it can measure in the form with which COP which exists in the field in about 0.2-micrometer Fukushi from a wafer front face integrated.

[0053] Moreover, to another lot of five kinds of wafers, after adding heat treatment for 10 seconds at 1200 degrees C by the mixed-gas ambient atmosphere of hydrogen 50% with an argon 50%, forming about 0.44-micrometer thermal oxidation film and removing the oxide film similarly with rapid heating and quick cooling equipment (the product made from AST, SHS-2800), COP was measured. In this way, the result of the obtained number of COP of each wafer was shown in drawing 4.

[0054] The reduction effectiveness of COP by heat treatment clear from drawing 4 according to rapid heating and quick cooling equipment as it is understood that the wafer (a, b, c of drawing 4) which doped nitrogen is larger compared with the wafer (d of drawing 4, e) of a non dope. And it turned out that it can carry out to three or less [ about  $8 \times 10^4$  //cm ] by adding heat treatment by rapid heating and quick cooling equipment to the wafer which carried out the nitrogen dope if the number of COP from a wafer front face to a depth of 0.2 micrometers is certainly converted into a COP consistency below 500 piece / wafer with a 8 inch wafer.

[0055] In addition, this invention is not limited to the above-mentioned operation gestalt. The above-mentioned operation gestalt is instantiation, and no matter it may be what thing which has the same configuration substantially with the technical thought indicated by the claim of this invention, and does the same operation effectiveness so, it is included by the technical range of this invention.

[0056] for example, MCZ which it faces raising the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method in this invention, and it is not asked whether the magnetic field is impressed to melt, and impresses the so-called magnetic field to the Czochralski method of this invention -- law is also included.

[0057] Moreover, by the above, when a content oxygen density was made into hypoxia concentration, it was shown that it can consider as a low crystal defect more, but even if this invention is not limited to this but it is the case where a metaphor oxygen density is  $1.2 - 1.5 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> or the hyperoxia concentration beyond it, it cannot be overemphasized that it is what has effectiveness.

[0058]

[Effect of the Invention] In this invention, since the crystal defect of the surface layer of a wafer can be extinguished while controlling growth of the crystal defect in the silicon single crystal produced by the CZ process by heat-treating with rapid heating and quick cooling equipment to the silicon single crystal wafer which doped nitrogen, it is a sex from Takao and the silicon single crystal wafer of a very low defect can be produced easily.

---

[Translation done.]

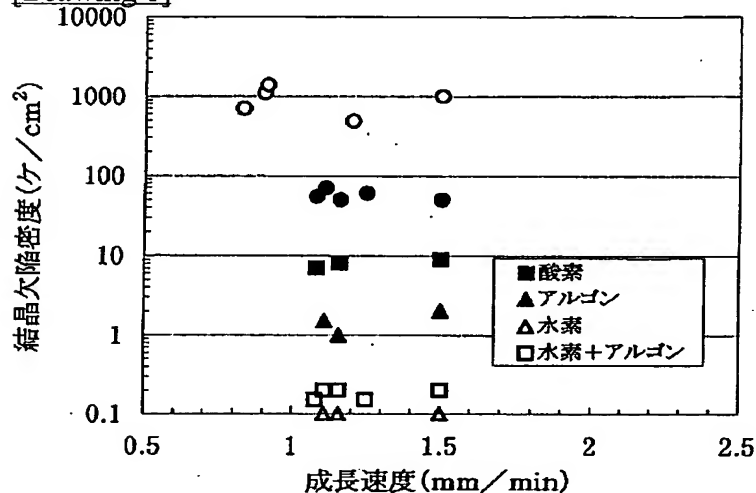
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

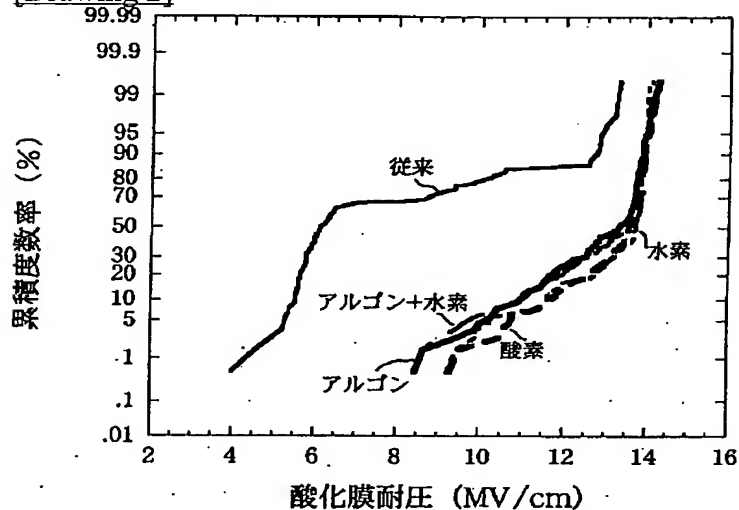
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

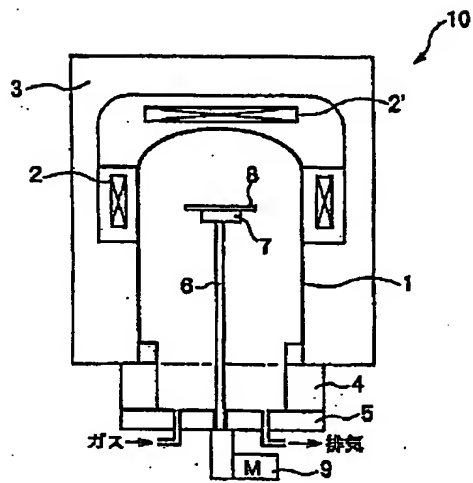
[Drawing 1]



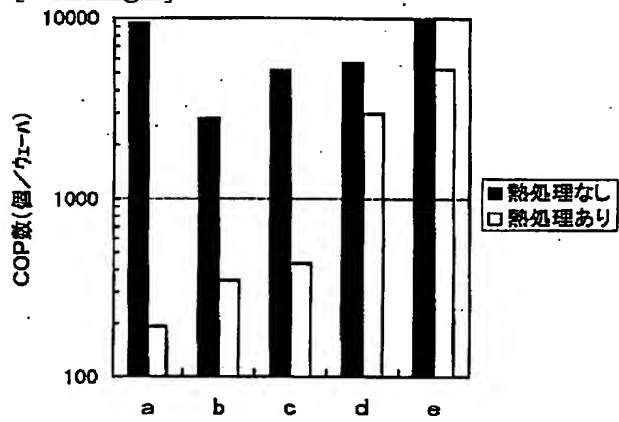
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]